

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-040186

(43)Date of publication of application : 12.02.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/06

C22C 11/06

H01M 4/73

(21)Application number : 09-207073 (71)Applicant : FURUKAWA BATTERY CO
LTD:THE

(22)Date of filing : 16.07.1997 (72)Inventor : YABUKI SHUICHI

(54) LEAD-ACID BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery which can be recovered efficiently, even after being left standing for a long time from complete discharging and carries out discharging performance at high efficiency by controlling the ratio of a positive electrode active material amount/a negative electrode active material amount within a specified range.

SOLUTION: For keeping the initial discharge capacity which is obtained by discharging a completely charged battery at high efficiency in an initial period be 95% or higher, it is preferable to control the positive electrode active material amount (g)/the negative electrode active material amount (g) to be ≥ 0.69 . On the other hand, by using a glide substrate of a positive electrode plate made of a alloy containing 0.03-0.09 wt.% of Ca, 1.05-1.50 wt.% of Sn and balance Pb, the recovery ratio after the battery is left still for a long duration is markedly improved and the life of the battery is prolonged by corrosion ratio decrease of the positive electrode grid substrate and to keep the recovery ratio of charging 95% or higher, the ratio is preferably ≥ 0.75 . Consequently, a battery with discharging capacity at high efficiency and superior recovery can be obtained by limiting the positive electrode active material amount (g)/the negative electrode active material amount (g) ratio to be 0.69-0.75.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.09.1998

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-40186

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/06

H 0 1 M 10/06

Z

C 2 2 C 11/06

C 2 2 C 11/06

H 0 1 M 4/73

H 0 1 M 4/73

A

審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-207073

(71) 出願人

000005382

古河電池株式会社

神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番
1号

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月16日

(72) 発明者

矢吹 修一

福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6
古河電池株式会社いわき事業所内

(74) 代理人

弁理士 北村 和男

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 高率放電特性の特に優れた鉛蓄電池を確実に
提供する。【解決手段】 鉛蓄電池内の陽極活物質質量 (g) / 陰極
活物質質量 (g) の比を 0.69 ~ 0.75 の範囲とす
る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極板と陰極板とをセパレータを介して積層して成る極板群を具備する蓄電池において、陽極活物質質量（g）／陰極活物質質量（g）の比を0.69～0.75の範囲としたことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項2】 請求項1に記載の鉛蓄電池において、陽極板の格子基板として、Ca 0.03～0.09重量％、Sn 1.05～1.50重量％、残部鉛から成る合金で製造されたものを用いることを特徴とする鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、鉛蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 出願人は先に提出した特願平8-123988号において、従来の鉛蓄電池に比し、その放電後の回復性の向上した鉛蓄電池を提示した。その特徴とするところは、陽極板と陰極板をセパレータを介して積層した極板群を具備した鉛蓄電池において、陽極活物質質量（g）／陰極活物質（g）の比が、0.9未満であるようにしたことにある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、鉛蓄電池が完全充電後、数ヶ月間そのまま放置されていたり、自動車などに搭載されて海外へ輸出され、ユーザーに渡るまでにその間に、例えば6ヶ月以上充電されないで放置される場合には、自己放電や車のコンピューターなどの微小電流が消費され、遂には完全に放電してしまう。その結果、陽極格子が腐食し、その後の充電によっても回復が難しい。従って、上記の事情に鑑み、上記の先願の発明に係る鉛蓄電池において、特に完全充電後、長期間放置された後でも特に高率に回復できることが望ましい。また、初期における高率放電性能が特に優れた鉛蓄電池の開発が望まれる。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の課題を解決し、電池放置後の充電回復率の向上に加え、優れた初期における放電性能の優れた鉛蓄電池を提供するもので、陽極板と陰極板とをセパレータを介して積層して成る極板群を具備する蓄電池において、陽極活物質質量

2

（g）／陰極活物質質量（g）の比を0.69～0.75の範囲としたことを特徴とする。

【0005】

【作用】 上記の比が0.69～0.75の範囲において、電池放置後の充電回復率は95～100%の高い回復率が得られるばかりでなく、初期における高率放電では95～100%の高い放電容量が得られる。

【0006】

【発明の実施の形態】 陽極板と陰極板は、次のように製造するのが一般である。即ち、陽極板は、PbO粉末を硫酸と混練してペースト状とし、次でこれを鉛格子基板に塗布充填し、化成によりPbOをPbO₂に酸化して製造される。陰極板は、PbO粉末を硫酸と混練してペースト状とし、これを格子基板に塗布充填し、次でこれを化成してPbOをPbに還元して製造される。該格子基板は、Pb単独、Pb-Ca系合金、Pb-Ca-Sn系合金など鉛を主体とした各種合金から成るものから選択使用できる。下記の実施例では、Ca 0.1重量％、Sn 0.94重量％、残部合金から成る格子基板を陽極板及び陰極板の格子基板として用いた。

【0007】 この陽極活物質の原料PbOと陰極活物質PbOを、夫々化成により得られる陽極活物質PbO₂及び陰極活物質Pbの量に換算して、下記の式（1）により、陽極板中の陽極活物質質量（g）／陰極活物質質量（g）の比を夫々1.00；0.90；0.78；0.75；0.72；0.69；0.66；0.63となるようにして夫々の陽極板と陰極板を作製し、その夫々の比をもつ各対の陽極板と陰極板をリテーナーマットから成るセパレータを介して積層して電槽内に組み込み、更に比重1.300の硫酸電解液を注入して8種類の鉛蓄電池（6セルモノブロック式）を作製した。上記の各比における具体的な陽極活物質質量及び陰極活物質質量は、それが等量である比＝1.00の場合は、陽極活物質質量は35.2g／セル、陽極板、陰極活物質質量は35.2g／セル、陰極板とし、その他の各比は、陽極活物質質量は35.2g／セル、陰極板の一定とし、陽極活物質質量を変え、例えば、比＝0.75の場合は、陽極活物質質量は26.4g／セル、陽極板とした。同様にしてその他の比を作製した。

【0009】

陽極活物質質量（g）

..... (1)

陰極活物質質量（g）

【0009】 これらの鉛蓄電池につき、次のような試験を実施し、初期における高率放電特性、低率放電特性及び電池放置後の回復特性を評価した。即ち、これらの鉛蓄電池の夫々（電池電圧12V）につき、0.5Aの充電で完全充電後、以下のように、高率放電特性試験と低率放電試験を夫々実施した。①高率放電：-10℃、50Aで放電、終止電圧6.0Vとしてその放電容量

（a）を求めた。②低率放電：25℃、0.5Aで放電、終止電圧10.5Vとしてその放電容量（b）を求めた。

【0010】 次に、次のように電池放置後の充電回復特性試験を行った。即ち、上記の夫々の放電容量を求めた後、完全充電（0.5Aでの充電により一時間毎の充電電池電圧が0.05V以下の変化幅となるまで）を実施

3

した後、12V、10Wランプを接続し、この状態で連続30日間放置した。その後15Vの定電圧で(MAX 5.0A)で8時間充電後、夫々の電池につき、上記と同じ条件の高率放電と低率放電を行い、夫々の放電容量

放電容量(c)

$$\frac{\text{放電容量(c)}}{\text{放電容量(a)}} \times 100 \dots\dots (2)$$

放電容量(a)

【0012】

放電容量(d)

$$\frac{\text{放電容量(d)}}{\text{放電容量(b)}} \times 100 \dots\dots (3)$$

放電容量(b)

【0013】陽極活物質質量(g)/陰極活物質質量(g)の比の夫々と上記の夫々の初期における高率放電特性及び低率放電特性の夫々との関係は、夫々図1及び図2に示す通りである。また、陽極活物質質量(g)/陰極活物質質量(g)の比の夫々と、高率及び低率放電状態で夫々放置した後、上記のように充電した夫々の電池の回復率の関係は、夫々図3及び図4に示す通りである。

【0014】電池を製造し、完成充電後の初期における高率放電性能は、図1から明らかなように、陽極活物質質量(g)/陰極活物質質量(g)の比の値が、0.69未満となると、放電容量が95%未満に低下してしまうので、高率放電容量を95%を維持するためには、その比の値は、0.69以上でなければならないことが判る。一方、低率放電性能は、図2から明らかなように、その比の値が0.69未満の0.63であっても95%の放電容量を維持する。

【0015】完全充電した初期の電池を高率放電して得られた放電容量と、完全充電した初期の電池を高率放電したものを、前記のように放置状態とした後、同様に充電した後高率放電して得られる放電容量とから上記の式(2)により求められた高率放電回復率は、図3から明らかなように、陽極活物質質量(g)/陰極活物質質量(g)の比の値が0.75を越えると95%未満となり、高率放電回復率95%以上を維持するためには、その比の値は0.75以下でなければならないことが判った。上記(3)により求められた低率放電回復率は、図4から明らかなように、その比の値が0.80を越えても95%を維持していた。このように、特に、95%以上の高率放電回復率及び高率放電容量を維持するためには、陽極活物質質量(g)/陰極活物質質量(g)の比の値

4

(c)及び放電容量(d)を求めた。電池放置後の回復率は、下記の式(2)、(3)より求めた。

【0011】

は0.69~0.75の範囲に限定することが必要であることが判る。

【0016】次に、電池を長期間放置した後充電による回復性の特に優れた鉛蓄電池を得るため、鉛蓄電池中の陽極活物質質量(g)/陰極活物質質量(g)の比と陽極板のCa-Sn-Pbから成る鉛合金格子基板との組み合わせについて種々試験、検討を重ねた結果、その比が0.69~0.75の範囲であり且つ陽極格子基板として、Ca0.03~0.09重量%、Sn1.05~1.50重量%、残部鉛から成る合金で製造したものをを用いることにより、上記の目的を達成することができた。尚、Ca0.03以上とすることにより、機械的強度に鑑み好ましい利点を伴うことが判った。

【0017】次にその実施例を比較例と共に詳述する。下記表1に示すようなCa-Sn-Pbから成る合金組成の夫々の成分の配合量を異にした5種類のCa-Sn系鉛合金を材料として、5種類の格子基板A~Eを多数作製しておき、これら5種類の格子基板の夫々につき、陽極活物質と陰極活物質を夫々充填し、その各対の陽極板と陰極板に夫々含有する陽極活物質質量(g)/陰極活物質質量(g)の比が0.63;0.69;0.75;0.81となるように組み合わせ、リテーナーマットを介して積層し、夫々の電槽に収容し、更に比重1.300の硫酸電解液を注入して、合金組成の異なる5種類の合金格子基板A、B、C、D、Eの夫々について、A1~A4、B1~B4、C1~C4、D1~D4及びE1~E4の夫々4種類の6セル(1セル2ボルト)から成る鉛蓄電池を製造した。

【0018】

【表1】

格子基板の合金組成			陽極活物質(g)/陰極活物質(g)の比			
	Ca	Sn	0.63	0.69	0.75	0.81
A	0.100	0.941	A1	A2	A3	A4
B	0.035	1.063	B1	B2	B3	B4
C	0.032	1.502	C1	C2	C3	C4
D	0.089	1.059	D1	D2	D3	D4
E	0.087	1.489	E1	E2	E3	E4
電池の種類						

【0019】電池の放電容量、回復性及びに陽極格子基板の腐食量試験

50

5

このように製造して20種類の鉛蓄電池を完全充電した後、直ちに -10°C 、 100A で終止電圧 6.0V となるまでの持続時間を測定した。

【0020】陽極活物質量(g)/陰極活物質量(g)の夫々の比 0.81 、 0.75 、 0.69 及び 0.63 において、電池A1~A4、電池B1~B4、電池C1~C4、電池D1~D4及び電池E1~E4の持続時間は、これらに用いた格子基板A、B、C、D、Eの種類の相異に関係なく、夫々実質上同一であった。上記の比 0.81 を用いた電池A1~A4が最長の持続時間を有したので、これを 100% としたときのその比 0.75 、 0.69 及び 0.63 を用いた電池B1~B4、電

放置後の完全充電状態からの

電池の放電持続時間

$$\text{回復率}(\%) = \frac{\text{放置後の完全充電状態からの電池の放電持続時間}}{\text{放置前の完全充電状態からの電池の放電持続時間}} \times 100 \dots (4)$$

放置前の完全充電状態からの

電池の放電持続時間

【0023】得られた回復率において、上記の陽極活物質量(g)/陰極活物質量(g)の比が 0.63 の場合が電池B1~B4、電池C1~C4、電池D1~D4及び電池E1~E4のいずれにおいても最長の持続時間を得たので、その値を 100 とし、その他の比の値を用いた夫々の電池の持続時間率を求めた。その結果は、図6に示す通りであった。

【0024】この図から明らかなように、上記の比が 0.75 を越えると、その回復率は 95% 未満となるので、その比は 0.75 以上であることが好ましいことが判った。この場合、特に、格子基板の合金が $\text{Ca } 0.03 \sim 0.09$ 重量%、 $\text{Sn } 1.05 \sim 1.50$ 重量%、残部鉛の範囲内にある格子基板B、C、D、Eを用いた場合は、この鉛合金の範囲を外れた鉛合金を用いて作製

放置後の陽極格子基板重量(g)

$$\text{腐食率}(\%) = \frac{\text{放置後の陽極格子基板重量(g)}}{\text{放置前の陽極格子基板重量(g)}} \times 100 \dots (5)$$

放置前の陽極格子基板重量(g)

【0027】上記の夫々の電池A1~A4、電池B1~B4、電池C1~C4、電池D1~D4及び電池E1~E4の回復率及び陽極格子基板の腐食率は、陽極格子基板B、C、D、Eを用いたものが、陽極格子基板Aを用いた場合に比し、陽極活物質量(g)/陰極活物質量(g)の比が 0.63 、 0.69 、 0.75 、 0.81 のいずれの場合でも、著しく低下することが認められた。図7及び図8には、その比が $0.69 \sim 0.75$ の範囲を越えた 0.63 と 0.81 の場合の陽極格子基板A、B、C、D、Eの腐食率を示した。即ち、上記の比が $0.69 \sim 0.75$ の範囲を越えても陽極格子基板B、C、D、Eの腐食率は 20% 以下となり、陽極格子基板Aの腐食率 $25 \sim 35\%$ に比し著しく低下することを示している。多くの試験の結果、陽極格子基板として $\text{Ca } 0.03 \sim 0.09$ 重量%、 $\text{Sn } 1.05 \sim 1.50$ 重量%、残部鉛から成るものを用いるときは、電池の

6

池C1~C4、電池D1~D4及び電池E1~E4の持続時間を百分率で表すと、図5示の通りとなった。この図から判るように、初期性能において、上記の比が 0.69 未満となるとその持続時間率は 95% 以下となるので、十分な放電容量が得られない嫌いがあり、その比は 0.69 以上であることが好ましい。

【0021】上記の完全充電した電池を、 40°C の恒温槽中に12ヶ月放置した後完全充電し、次で -10°C 、 100A で終止電圧 6.0V となるまでの持続時間を測定した。而して、下記式(4)より12ヶ月放置後における回復率を求めた。

【0022】

した格子基板Aに比し、上記の陽極活物質量(g)/陰極活物質量(g)の比が 0.63 、 0.69 、 0.75 、 0.81 のいずれの値においても、その回復率は著しく向上することが判った。かくして、図5及び図6から、陽極活物質量(g)/陰極活物質量(g)の比が $0.69 \sim 0.75$ の範囲において電池の持続時間率及び回復率の両者が共に優れているものが得られることが判った。

【0025】また、上記の夫々の電池について、放置前及び12ヶ月放置後のその夫々の陽極端子基板の重量を測定し、下記の式(5)より陽極格子基板の腐食率を求めた。

【0026】

長時間放置後の回復率の向上及び陽極格子基板の腐食率の低下をもたらすことが判った。

【0028】

【発明の効果】このように本発明によるときは、鉛蓄電池において、陽極活物質量(g)/陰極活物質量(g)の比を $0.69 \sim 0.75$ の範囲とするとときは、特に著しい高い初期における高率放電容量が得られ長寿命の鉛蓄電池が得られる。この場合、陽極格子基板として、 $\text{Ca } 0.03 \sim 0.09$ 重量%、 $\text{Sn } 1.05 \sim 1.50$ 重量%、残部鉛から成る合金で作製して使用するときは、特に長期間放置後における回復率の著しい向上、陽極格子基板の腐食率低下による使用寿命の増大をもたらす。

【図面の簡単な説明】

【図1】 陽極活物質量(g)/陰極活物質量(g)の比と高率放電容量(%)との関係を示すグラフ。

【図2】 陽極活物質質量(g)/陰極活物質質量(g)の比と低率放電容量(%)との関係を示すグラフ。

【図3】 陽極活物質質量(g)/陰極活物質質量(g)の比と高率放電回復率(%)との関係を示すグラフ。

【図4】 陽極活物質質量(g)/陰極活物質質量(g)の比と低率放電回復率(%)との関係を示すグラフ。

【図5】 陽極活物質質量(g)/陰極活物質質量(g)の比と初期における電池の放電容量との関係を示すグラフ。

【図6】 陽極活物質質量(g)/陰極活物質質量(g)の

比と長期間放置後の電池の回復率の関係を示すグラフ。

【図7】 陽極活物質質量(g)/陰極活物質質量(g)の比が0.63のときのCa-Sn-鉛合金の組成比を異にする陽極格子基板と腐食率との関係を示すグラフ。

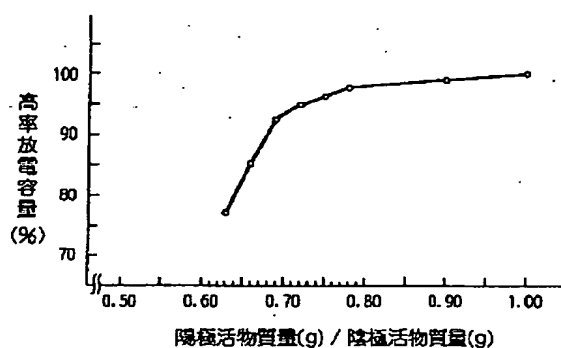
【図8】 陽極活物質質量(g)/陰極活物質質量(g)の比が0.81のときのCa-Sn-鉛合金の組成比を異にする陽極格子基板と腐食率との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

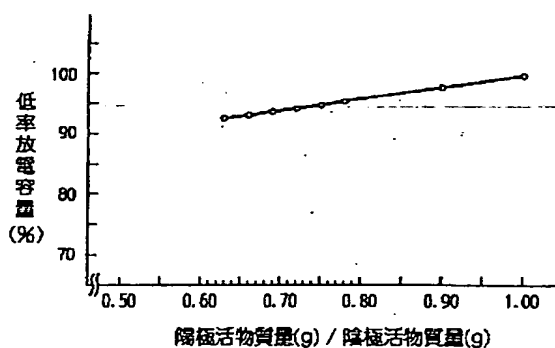
B, C, D, E 本発明の陽極格子基板

A 対照とする陽極格子基板

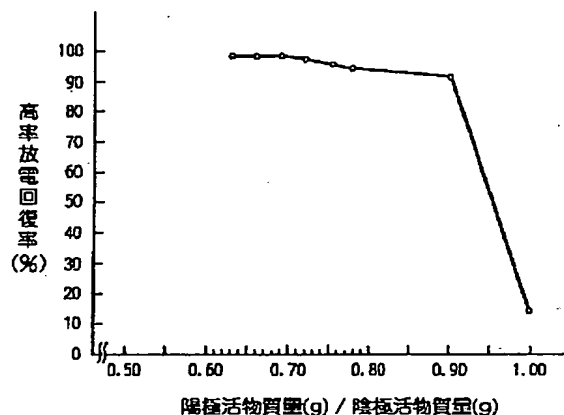
【図1】



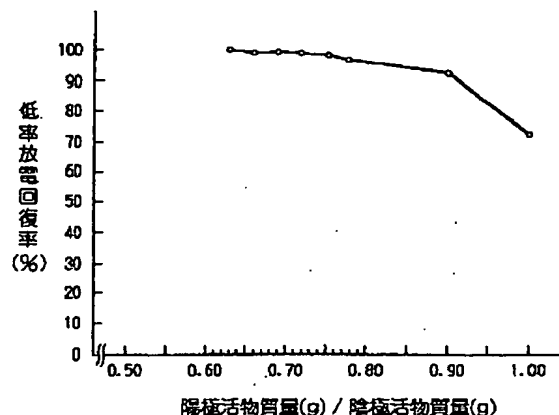
【図2】



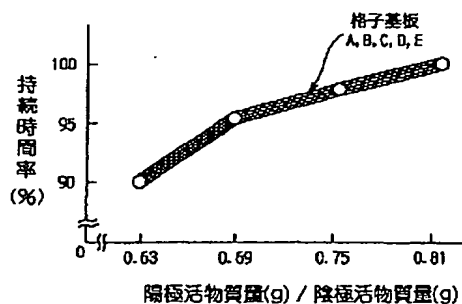
【図3】



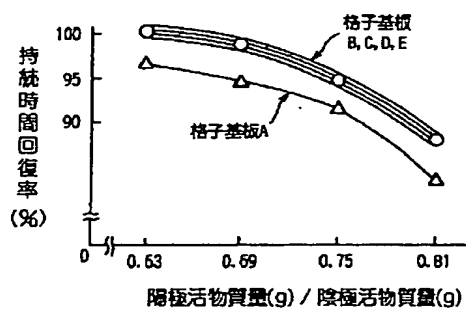
【図4】



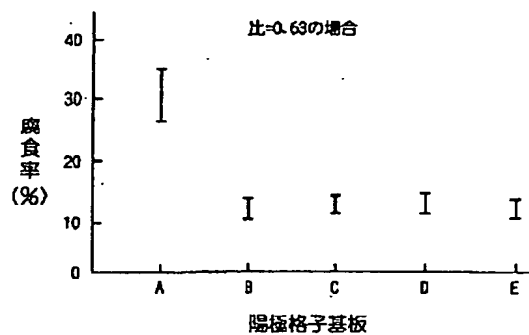
【図5】



【図 6】



【図 7】



【図 8】

